

特開平4-272988

(43)公開日 平成4年(1992)9月29日

(51) Int.Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

C 0 9 K 3/18	1 0 3	8318-4 H	
C 0 8 F 220/22	MM T	7242-4 J	
220/36	MMW	7242-4 J	
299/06	MR X	7442-4 J	
		7199-3 B	D 0 6 M 15/ 277

審査請求 未請求 請求項の数1(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平3-56127

(22)出願日 平成3年(1991)2月27日

(71)出願人 000000044  
旭硝子株式会社  
東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

(72)発明者 伊藤 勝治  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 金子 匠一  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(72)発明者 鎌田 俊  
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地  
旭硝子株式会社中央研究所内

(74)代理人 弁理士 泉名 謙治

(54)【発明の名称】 撥水撥油剤組成物

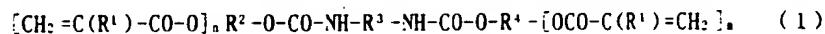
(57)【要約】

【目的】撥水撥油加工された衣料製品等が、洗濯やドライクリーニング後においても、高い撥水撥油性を保持するような撥水撥油剤を提供する。

【構成】パーフルオロアルキルアクリレート等のポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物100重量部に対し、ウレタン結合を有するアクリレートまたはメタクリレートを1~10重量部共重合した共重合体からなる撥水撥油剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物100重量部に対し、一般式(1)で表わされる\*



(R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>は(n+1)価のアルコールから(n+1)個のOH基を除いた残基、R<sup>3</sup>は2~3官能のポリイソシアナートから2~3個のNCO基を除いた残基、R<sup>4</sup>は(m+1)価のアルコールから(m+1)個のOH基を除いた残基、n+mは2~6の整数)

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は耐久性の高い撥水撥油性の付与に特に有効な撥水撥油剤に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、衣料の撥水撥油加工が盛んに行われ、目的に応じ種々の組成物が提供されている。スポーツ衣料では撥水撥油性の洗濯・ドライクリーニングに対する高い耐久性が要求される。耐久性を得る目的で、ポリフルオロアルキル基含有アクリレートと塩化ビニル共重合体(特公昭50-3438号公報)、架橋成分としてN-メチロールアクリルアミド、グリシジルアクリルアミドなどを共重合させることができると提唱されているが、いまだ満足できる耐久性が得られていない。

## 【0003】

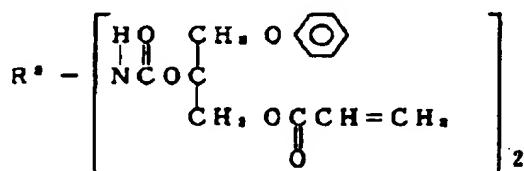
【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、従来知られていなかった高い耐久性を与える撥水撥油剤組成物を新たに提供することである。

## 【0004】

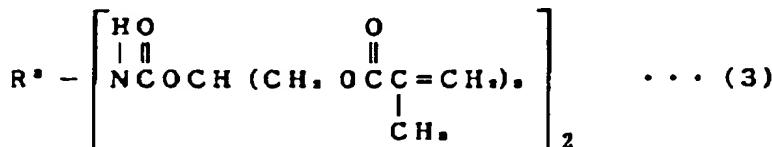
【課題を解決するための手段】本発明は、前述の問題点を解決すべくなされたものであり、ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物とウレタン結合を有する多官能アクリレートまたはメタクリレートを必須成分とする共重合ポリマーからなる撥水撥油剤を提供するものである



(R<sup>1</sup>はHまたはCH<sub>3</sub>、R<sup>2</sup>は(n+1)価のアルコールから(n+1)個のOH基を除いた残基、R<sup>3</sup>は2~3官能のポリイソシアナートから2~3個のNCO基を除いた残基、R<sup>4</sup>は(m+1)価のアルコールから(m+1)個のOH基を除いた残★



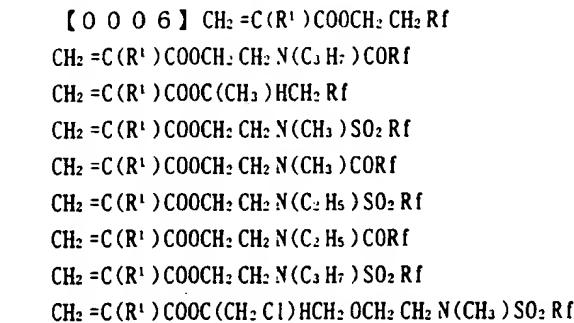
## 【0010】



\*ウレタン結合を有する多官能アクリレートまたはメタクリレート1~10重量部を必須の共重合成分とする共重合体よりなる撥水撥油剤組成物。

※ある。

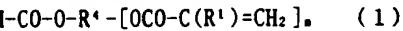
【0005】本発明のポリフルオロアルキル基(以下R<sup>f</sup>基といふ)含有の重合し得る化合物としては、次のR<sup>f</sup>基含有の(メタ)アクリレートが好適である。これらの2種以上、またはR<sup>f</sup>基の炭素数の異なる化合物を2種以上併用してもよい。



20 (ここでR<sup>1</sup>はHもしくはCH<sub>3</sub>)

【0007】前述のR<sup>f</sup>基は炭素数1~20個、好ましくは4~16個の直鎖状または分岐状のポリフルオロアルキル基であり、通常は末端部がバーフルオロアルキル基であるものが選定されるが、末端部に水素原子あるいは塩素原子を含むもの、あるいはオキシポリフルオロアルキレン含有基なども使用可能である。R<sup>f</sup>基の好ましい態様は、C<sub>n</sub>F<sub>2n+1</sub>(ただし、nは4~16の整数を示す)で表わされるバーフルオロアルキル基であり、nが6~12のものが特に好ましい。

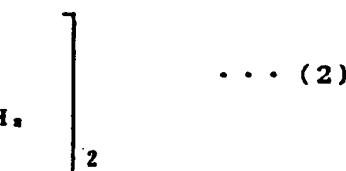
30 【0008】また、下記化学式(1)で示されるウレタン結合含有アクリレートまたはメタクリレートは特に限定されるものではないが、下記化学式(2)~(5)などが好ましく例示できる。



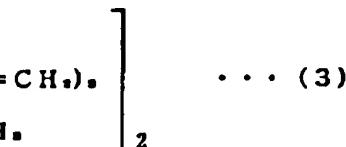
★基、n+mは2~6の整数)

## 【0009】

## 【化1】

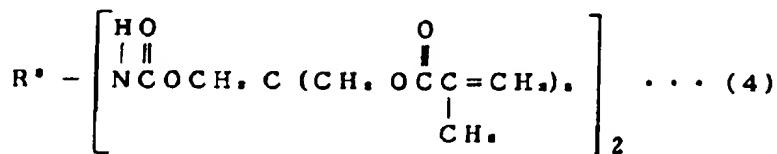


## 【化2】



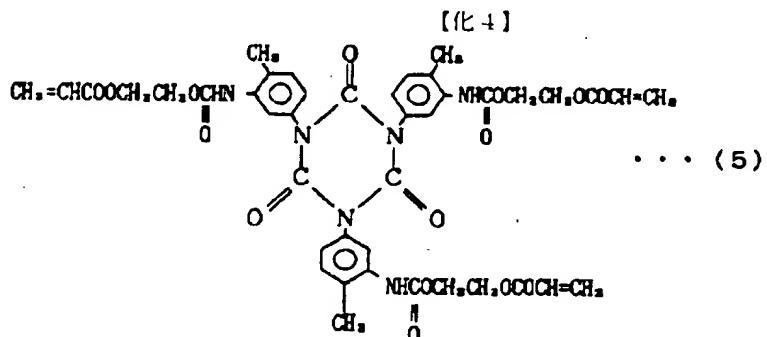
3

[0 0 1 1]



4

[0 0 1 2]



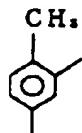
〔化十〕

• • • (5)

【0013】なお、化学式(2)～(4)において、R<sup>3</sup>は-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-または下記化学式(6)または(7)である。

[0 0 1 4]

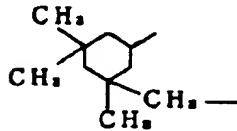
【化 5】



• • • (6)

【0015】

【化 6】



• • • (7)

【0016】上記ウレタン結合を有する(メタ)アクリレートは、R<sub>f</sub>基含有の重合し得る化合物100重量部に対して1~10重量部、特には0.5~5重量部共重合させることが好ましい。1重量部未満であると、架橋の効果が不十分で本発明の目的を達成できず、また、10重量部を超えると、架橋が過多となり、逆に高い初期性能が得られない。

【0017】本発明では、上記のモノマー以外に、ラジカル重合性の不飽和結合を有する単量体の1種以上をさらに共重合してもよい。その共重合割合は、Rf基含有の重合し得る化合物100重量部に対して、10~100重量部が好適である。

【0018】好適な単量体としては、エチレン、酢酸ビニル、塩化ビニル、フッ化ビニル、ハロゲン化ビニルスチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン、(メタ)アクリル酸とそのアルキルエステル、ポリオキシアルキレン(メタ)アクリレート、(メタ)アクリルアミド、ジアセトン(メタ)アクリルアミド、メチロ-

20 ル化 (メタ) アクリルアミド、N-メチロール (メタ) アクリルアミド、ビニルアルキルエーテル、ハロゲン化アルキルビニルエーテル、ビニルアルキルケトン、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン、グリシジル (メタ) アクリレート、2-ヒドロキシエチル (メタ) アクリレート、アジリジニル (メタ) アクリレート、ベンジル (メタ) アクリレート、イソシアナートエチル (メタ) アクリレート、シクロヘキシル (メタ) アクリレート、2-エチルヘキシル (メタ) アクリレート、無水マレイン酸、ポリシロキサンを有する (メタ) アクリレート、N-ビニルカルバゾールなどが例示できるが、これに限定されるものではない。

【0019】本発明の共重合体を得るために、種々の重合反応の方法や条件が任意に選択でき、塊状重合、懸濁重合、乳化重合、放射線重合、光重合などのいずれをも採用できる。

【0020】 例えば、重合しようとする化合物の混合物を、界面活性剤などの存在下に水に乳化させ攪拌下に重合させる方法が採用できる。重合開始源としては、有機過酸化物、アゾ化合物、過硫酸塩などの各種の重合開始剤、さらには $\gamma$ 線などの電離性放射線などが採用できる。また、界面活性剤としても陰イオン性、陽イオン性または非イオン性の各種乳化剤のほとんど全てを使用できる。

【0021】原料の重合し得る化合物を、適当な有機溶剤に溶かし、重合開始源（使用する有機溶剤に溶ける過酸化物、アゾ化合物または電離放射線など）の作用により、溶液重合させることもできる。溶液重合に適した溶剤は、トリクロロトリフルオロエタン、テトラクロロジフルオロエタン、ジクロロベンタフルオロプロパン、メチルクロロホルムなどの塩素系・フッ素系溶剤、さらにメチルイソブチルケトン、メチルエチルケトン、酢酸ブチル、酢酸エチルなどである。

60 【0022】かくして得られる重合体よりなる本発明の

撥水撥油剤は、常法にしたがって乳濁液、溶剤溶液、エアゾールなどの任意の形態に調製される。例えば、乳化重合法によって水性乳濁液が、溶液重合によって溶剤溶液型が直接調製され得る。

【0023】本発明の撥水撥油剤は、被処理物品の種類や前記調製形態などに応じて、任意の方法で被処理物品に適用できる。

【0024】例えば、水性乳濁液や溶剤溶液型ものである場合には、浸漬塗布等のごとき被覆加工の既知の方法により、被処理物の表面に付着させ乾燥する方法が採用される。また、必要なならばキュアリングを行ってもよい。

【0025】さらに本発明の撥水撥油剤は、他の重合体と混合使用しても良く、他の撥水剤、撥油剤あるいは架橋剤、防虫剤、難燃剤、帯電防止剤、防シワ剤など、適宜添加剤を添加併用することもできる。

【0026】本発明の撥水撥油剤で処理され得る物品は、特に限定なく、繊維織物、繊維編物、皮革、毛皮など種々の例があげられる。繊維織物、繊維編物としては、綿、麻、羊毛、絹などの動植物天然繊維、ポリアミド、ポリエステル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリ塩化ビニル、ポリプロピレンなどの合成繊維、レーヨンアセテートなどの半合成繊維、またはこれらの混合繊維の織物、編物があげられる。

【0027】

【実施例】本発明の実施例についてさらに具体的に説明\*

撥油性 No.	試験溶液	表面張力 dyne/cm, 25 °C
8	n-ヘプタン	20.0
7	n-オクタン	21.8
6	n-デカン	23.5
5	n-ドデカン	25.0
4	n-テトラデカン	26.7
3	n-ヘキサデカン	27.3
2	ヌジョール65部/ヘキサデカン35部の混合溶液	29.6
1	ヌジョール	31.2
0	1に及ばないもの	--

【0031】耐久性試験は次の通り実施した。すなわち、処理した布をバラスト布で1kgにして電気洗濯機に入れ、液体洗剤（ニュービーズ：商品名）60g、浴量3.3リットルにし、40°Cで25分間洗浄後、10分間すすぐ。これを1サイクルとし、4回繰り返した後、風乾する。1.5時間風乾した布の撥水撥油性を測定し、耐久性を判定する。

【0032】実施例1

熱電対式温度計、電磁式攪拌機を装着した、ガラス製オートクレーブ（内容積1リットル）中に、バーフルオロ

\*するが、この説明が本発明を限定するものではない。

【0028】以下の実施例中に示す撥水性、撥油性は、次の尺度で示した。すなわち、撥水性は、JIS L-1092のスプレー法による撥水性ナンバー（表1参照）をもって表わし、撥油性は、表2に示す試験溶液を、試験布上の2ヶ所に数滴（径約4mm）置き、30秒後の浸透状態により判別した（AATCC-TM118-1966）。なお、撥水性ナンバー、撥油性ナンバーに、+印を付したものは、それぞれの性能がわずかに良好なものを示す。

【0029】

【表1】

撥水性 No.	状態
100	表面に付着温潤のないもの
90	表面にわずかに付着温潤を示すもの
80	表面に部分的温潤を示すもの
70	表面に温潤を示すもの
50	表面全体に温潤を示すもの
0	表裏両面が完全に温潤を示すもの

【0030】

【表2】

アルキルアクリレート [ $R_1(CH_2)_mCOCH=CH_2$ ]（以下、FA）120g（60重量部）、前記化学式（1）で示されるウレタン結合を有するアクリレート [ $R^1$  はH、 $R^2$  は $-(CH_2)_2-$ 、 $R^3$  は $-(CH_2)_6-$ 、 $R^4$  は $-(CH_2)_2-$ 、 $n=m=1$ ] 4g（2重量部）、2-エチルヘキシルメタクリレート（以下、2EHMA）76g（38重量部）、ポリオキシエチレンラウリルエーテル10g、ステアリルトリメチルアンモニウムクロライド2g、アセトン120g（60重量部）、水350g（175重量部）、アソビス（ジメチレンイソブチラミジン）<和光

化成品 VA-061 > 1 g を加えた。

【0033】 搅拌しながら約20分間空素置換を行なった後、60℃に昇温し、重合を開始させる。60℃で15時間保温搅拌した後、冷却し、固体分濃度31%のエマルションを得た。ガスクロマトグラフィーによる共重合反応の転化率は99.0~99.8% (Rf基含有の重合し得る化合物に対して) であった。また、全反応モノマーに対する安定乳化エマルションの收率は95~99%であった。

\*

\* 【0034】 実施例2~6、比較例1~3

製造例1と同様の方法にて、モノマー、乳化剤、重合開始剤を変更し、乳化重合を行なった。用いたモノマーと配合比を表3に、乳化剤、重合開始剤を表4、表5に示す。なお、乳化剤の欄において斜線は2種の乳化剤の併用を示す。

【0035】

【表3】

	PA	2EHMA	VCl	N-MAM	U-1	U-2	U-3
実施例2	60		36		4		
実施例3	60	36				4	
実施例4	60	36		4		2	4
実施例5	60	34					
実施例6	60	30		4	10		
比較例1	60	36		4			
比較例2	60	36		3.95	0.05		
比較例3	60	29			11		

VCl : 塩化ビニル  
N-MAM : N-メチロールアクリルアミド  
U-1 : 化学式(2)で、R<sup>3</sup>が-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-  
U-2 : 化学式(3)で、R<sup>3</sup>が化学式(6)  
U-3 : 化学式(4)で、R<sup>3</sup>が化学式(7)

【0036】

【表4】

実施例	乳化剤	重合開始剤
2	ポリオキシエチレンオレイルエーテル/ジメチルココナツアミン酢酸塩	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)
3	ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル
4	ポリオキシエチレンソルビタンエーテル/ジメチルステアリルアミン酢酸塩	2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩
5	ポリオキシエチレンオレイルエーテル/ジメチルココナツアミン酢酸塩	過酸化ベンゾイル
6	ポリオキシエチレンステアリルエーテル/トリメチルステアリルアミン酢酸塩	2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩

【0037】

【表5】

比較例	乳化剤	重合開始剤
1	ポリオキシエチレンオレイルエーテル／ジメチルココナツアミン酢酸塩	2,2'-アゾビス(2-アミノプロパン)塩酸塩
2	ポリオキシエチレンソルビタンエーテル／ジメチルステアリルアミン酢酸塩	2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルパレロニトリル)
3	ポリオキシエチレンオレイルエーテル	2,2'-アゾビスイソブチロニトリル

【0038】以上の方で得られた乳化エマルションの固体分濃度を20重量%にしたラテックスを原液とし、ラテックス原液の水に対する割合が1.5%となるよう原液を希釈し、撥水撥油性能を試験した。

【0039】試験はナイロンタフタ布について行ない、撥水撥油処理は次のように行った。すなわち、前記のごとく希釈したラテックス処理液に試験布を浸漬し、2本のゴムローラーの間で布をしぶって、ウェットピックアップを30%とした。次いで、110℃で90秒間乾燥、さらに170℃で60秒間熱処理した。洗濯耐久性はJIS L-0217 103法にて5回繰り返し行った後、100℃で3分乾燥し、試験に供した。かくして得られた試験布について撥水撥油性能を測定した結果を、表6に示す。

【0040】

【表6】

	初期性能		洗濯後	
	撥水性	撥油性	撥水性	撥油性
実施例1	100	6	90	4
実施例2	100	6	100	5
実施例3	100	6	80	4
実施例4	100	6	80	5
実施例5	100	6	90	5
実施例6	100	6	80	4

比較例1	100	5	70	2
比較例2	100	6	50	3
比較例3	80	6	50	1

#### 【0041】

【発明の効果】本発明によれば、ポリフルオロアルキル基含有の重合し得る化合物とウレタン結合を有する多官能アクリレートまたはメタクリレートとの共重合体を用いることにより、従来達成できなかった高い耐久性を有する優れた撥水撥油剤を提供することが可能となった。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. 5

識別記号 庁内整理番号

F I

技術表示箇所

D 0 6 M 15/277

//(C 0 8 F 220/22

220:36)

7242-4 J